

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58123896
PUBLICATION DATE : 23-07-83

APPLICATION DATE : 20-01-82
APPLICATION NUMBER : 57007396

APPLICANT : SEIKO EPSON CORP;

INVENTOR : UCHIYAMA AKIRA;

INT.CL. : C25D 7/00 C25D 5/12 G04B 37/22

TITLE : SURFACE TREATMENT FOR EXTERNAL PARTS FOR TIMEPIECE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a black surface finish having excellent abrasion resistance, corrosion resistance and adhesion, by plating external parts for timepieces applied with Ni plating in a chromic anhydride bath containing silicofluoric acid then painting a modified fluororesin thereon.

CONSTITUTION: After Ni plating is applied on external parts for timepieces, black chrome plating of preferably 1.0~5.0 μ thickness is applied thereon by electrodeposition by using a bath prepd. by mixing 0.25~0.5g/l silicofluoric acid with an aq. soln. dissolving about 250~350g/l chromic anhydride. In this plating stage, a metal insoluble in electrolytes such as platinum is used as anode and electrolysis is performed for about 5~30min at about 10~30A/dm² current density. In succession to the black chrome plating, a coating of a modified fluororesin is formed preferably to 5.0~30 μ thickness by spray coating.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—123896

⑪ Int. Cl.³
C 25 D 7/00
5/12
G 04 B 37/22

識別記号

庁内整理番号
6575—4K
6575—4K
7027—2F

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 時計用外装部品の表面処理方法

⑮ 特 願 昭57—7396

⑯ 出 願 昭57(1982)1月20日

⑰ 発 明 者 内山明

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

⑱ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都中央区銀座4丁目3番4号

⑲ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

1. 発明の名称 時計用外装部品の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 時計用外装部品に変性フッ素樹脂をスプレー塗装する工程に先立ち、初め H1 メツキを施した後、無水クロム酸水溶液中にケイフッ酸を 0.25 ~ 0.5 g/l 混入させた浴を用いて電着により黒色クロムメツキ処理を行うことを特徴とする時計用外装部品の表面処理方法。

(2) 黒色クロムメツキ厚みを 1.0 ~ 5.0 μ、及び変性フッ素樹脂厚みと 5.0 ~ 30 μ 形成することを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の時計用外装部品の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、時計、バンド、蓋ブタ、リュウズなど携帯時計用外装部品の表面に電着により黒色クロムメツキを施した後、該黒色クロムメツキ上に変

性フッ素樹脂被膜を形成する方法に関する。黒色クロムメツキは光学機械部品、測定器部品及び装飾用品などに広く適用されている。また近年は太陽エネルギー吸収板への適用が注目されている。

従来、黒色クロムメツキ方法としては無水クロム酸水溶液に水酢酸や酢酸等の触媒根を添加してなる浴を用いる方法が一般的である。しかしながら、この方法で用いられているメツキ浴は非常に不安定であり、使用中に浴組成が著しく変化するため、浴管理および製品の品質管理が困難であつた。さらに、上記メツキ浴は一般の硬式メツキに比べ高い電流密度を必要とし、しかもメツキ能力が使用中急速に低下し、可使時間が短い等の欠点があつた。またこれらに加えて、耐摩耗性が著しく悪く、特に時計用外装部品には用いられていないのが現状である。

時計用外装部品に今まで使用されている黒色仕上げとしては、プラスチック、黒ヘーダーマイト及び黒染料があるが、いずれも外観的に高級感が得られず低価格品の一部のみで使用されている。

上記3つの方法の中では最も外観的に優れている黒
 鍍射の方法は製造時の温度が300℃と高温のため
 適用材質に制限があり、さらにコスト的にも一
 般従式メッキに比して高いという欠点があつた。

本発明は黒色クロムのかかる欠点を除去し、黒
 色クロム上に変性フッ素樹脂被膜を形成させ耐摩
 耗性、耐食性及び密着性のすぐれた黒色被面仕上
 げを得ようとするものである。一般に各種金属製
 品や合金製品の表面に樹脂膜と被覆して、それ等
 の被覆物性に関する種々の改善を行う方法は広く
 行なわれており、金属の防錆を目的として被面に
 樹脂塗料を塗装することはその一例である。しか
 し各種の樹脂類中、特にフッ素樹脂を用いて耐久
 性のある良質の被覆層を形成するのは非常に困難
 なことである。これはフッ素樹脂の被覆が離型性
 に非常に優れていることから容易にわかる様に
 フッ素樹脂被覆と被覆面との密着性が乏しく、被
 覆形成後密着性不良に基づく剝離を起こしやすい。
 そこでフッ素樹脂を金属被面等に被覆する場合に
 は普通、被膜の密着力を高める目的で被覆面に対

し何らかの前処理を必要とされる。かかる前処理
 としては、被覆面の粗面化や被覆面に予めプライ
 マー塗装を施すことが行われている。

しかし被覆面の粗面化に関しては処理剤の調整、
 処理時間、液温度等、作業条件管理に厳しく、ま
 た外観的にも粗面状態をかくしきれない。後者の
 プライマー塗装に関してはプライマー塗装面に一
 様な「ブツ」と呼ばれる凸部が残るため被覆面の
 平滑性が損なわれたり、そこが被覆面の剝離発生
 を起こし易い等の欠点があつた。いずれにしても
 従来の方法では外観的に装飾用部品には使用でき
 ない状態である。そこで、本発明においては、前
 記した黒色クロムメッキ及びフッ素樹脂被覆の前
 処理技術に見られた欠点を解消して、特にフッ素
 樹脂被覆と基材との密着力を増させ、かつ耐摩耗
 性、耐食性にすぐれた黒色被面処理方法を提供す
 ることが主たる目的である。そしてかかる目的を
 達成する本発明は、時計用外装部品に変性フッ素
 樹脂の被覆をスプレー塗装する工程に先立ち無水
 クロム酸水溶液中にケイフッ酸を混入した溶を用

いて電着により黒色クロムメッキを行うことを特
 徴とする変性フッ素樹脂の被覆処理方法である。
 上記本発明は、黒色クロムメッキに続いて変性フ
 ッ素樹脂の被覆を行うことにより、市場品値に充
 分な密着性、耐摩耗性、耐食性が得られる従来に
 ない極めて優れた被覆処理方法である。

本発明における黒色クロムメッキ工程で使用する
 電解液としては無水クロム酸を250～300
 g/l溶解した水溶液中にケイフッ酸を0.25～0.5
 g/l混入させたものが特に好ましく極めて良好な
 密着性を示す。また本発明における黒色クロムメ
 ッキ工程では被覆対象を陰極とし、陽極には電解液
 に不溶性の金属或いは合金を用いて電解反応を行
 う。被覆対象としては、ステンレス鋼、黄銅、洋
 白、00合金、Ni合金等の金属や合金が使用でき
 る。陽極としては白金、合金或いは錫/鉛合金等
 を用いる。又、電解反応は上記陰極及び陽極を電
 解液中に浸漬し両者間に通電して行う。この際の
 条件は一般には10～30 A/dm²の電流密度で5
 分～30分間電解を為す。以下実施例に従つて本

発明を具体的に説明する。

下記組成の電解液(浴温度340℃)を調整し
 この浴中に黄銅製の携帯時計部材に予めNiメッキ
 を3～5μ施した時計用外装部品と白金とを浸漬
 し、対抗配置した。次に白金を陽極、時計用外装
 部品を陰極として電流密度20 A/dm²で10分、
 20分、30分の3種の時間で通電を行つた。

電解液の組成

無水クロム酸 (CrO ₃)	250～300 g/l
ケイフッ酸 (H ₂ SiF ₆)	0.25～0.5 g/l
酢酸バリウム (Ba(CH ₃ COO) ₂)	3～7 g/l

上記の電解反応により外装部品表面にはそれぞ
 れ25μ、5μ、10μの黒色クロムメッキが形
 成された。

その後、試片を電解液中から引き出してトリク
 レンの超音波洗浄、乾燥を行つた後、3～5kg/cm²
 圧のエアスプレーガンによつて黒色の変性フッ素
 樹脂であるタフコートエナメルT07409BX
 (ダイキン工業製)を10～20μ厚に一様に被
 覆し、更に90°×30分の乾燥、180°×30分

の焼成を行つた後、水中急冷を行つて変性フッ素樹脂7409Bとを被覆した時計用外装部品が得られた。この被覆面は一様に平滑であり腫欠陥の全くない黒色被覆である。

黒クロムメッキ厚の違う3種の時計用外装部品に就いて2mm巾の180°引剥し試験(引剥し速度1cm/分)を行つた所、密着強度は黒クロムメッキ25μのものは20kg/cm、50μのものは1.8kg/cm、10μのものは0.9kg/cmであつた。このため黒クロムメッキ厚は10~50μ厚が最も高い密着性が得られる。次に比較として前記実施例と同様の時計用外装部品にφ3.00アランダムを用いたショットピーニングにより粗面化を行

	5サイクル後	10サイクル後	20サイクル後
実施例 (黒クロム25μ)	20kg/cm	20kg/cm	20kg/cm
実施例 (黒クロム5μ)	1.8kg/cm	1.8kg/cm	1.8kg/cm
実施例 (黒クロム10μ)	0.9kg/cm	0.9kg/cm	0.9kg/cm
比較例	0.9kg/cm	0.7kg/cm	0.6kg/cm

して安価で、すばらしい特性を有した黒色表面処理が可能となる。

以 上

出願人 株式会社諏訪精工舎

代理人 弁理士 最 上 務

い350℃で空焼きした後、被覆面にプライマー塗料(エー1700プライマー:ダイキン工業製)を15μ厚に塗布し前記実施例と全く同様に変性フッ素樹脂7409Bを被覆した。この被覆の密着強度は0.90kg/cmであり、かつその表面はプライマー塗料中の“フッ”により多数の凸凹がありその外観は装飾用として用いられない水準であつた。

黒色クロム土へ被覆した変性フッ素樹脂の摩耗係数を調べると0.03~0.04であり一般のプラスチック(0.4~0.7)、ポリエチレン(0.5~0.6)と較べると非常に低い値が得られたまま、耐摩耗性は一般の金メッキ時計の5~10倍の寿命が延長された。さらに人工汗中における浸漬テストでは10日以上たつても錆の発生はなく、なら異常は発生しなかつた。

以上実施例に述べた様に本発明により密着性、耐摩耗性及び耐食性に優れた従来にはない装飾用の黒色表面処理が実現できた。本発明により時計用外装部品ばかりでなく、他の装飾品すべてに開

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 7396 号(特開 昭 58-123896 号, 昭和 58 年 7 月 23 日 発行 公開特許公報 58-1239 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (4)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C25D 7/00 5/12		7325-4K
G04B 37/22		7027-2F

手 続 補 正 書

- 特許請求の範囲を別紙の如く補正する。
- 明細書 3 頁 1 行目
「外観的優れている」とあるを
「外観的に優れている」と補正する。
- 明細書 3 頁 9 行目
「樹脂膜と被覆して、」とあるを
「樹脂膜を被覆して、」と補正する。

以 上

代理人 最 上



手 続 補 正 書 (自 免)

昭和 61 年 2 月 13 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年特許願第 7396 号

2. 発明の名称

時計用外装部品の表面処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
(254) セイコーエプソン株式会社

4. 代 理 人

代表取締役 服部 一 郎

〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 6 番 21 号

株式会社 服部セイコー内 最上特許事務所

(4864) 弁理士 最 上

連絡先 563-2111 内線 641-7 担当 林

5. 補正により増加する発明の数

0

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

別紙の通り

昭和60年11月14日名称及び住所変更済(一括) 印

特許請求の範囲

(1) 時計用外装部品に変性フッ素樹脂をスプレー塗装する工程に先立ち、初めN1 メツキを施した後、無水クロム酸水溶液中にケイフッ酸を0.25~0.5g/g 混入させた浴を用いて電着により黒色クロムメツキ処理を行うことを特徴とする時計用外装部品の表面処理方法。

(2) 黒色クロムメツキ厚みを1.0~5.0μ、及び変性フッ素樹脂厚みを5.0~30μ形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の時計用外装部品の表面処理方法。